# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019291

International filing date: 16 December 2004 (16.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2003-421374

Filing date: 18 December 2003 (18.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

16.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年12月18日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-421374

[ST. 10/C]:

[JP2003-421374]

出 願 人
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2005年 1月27日

1) 11



【書類名】 特許願 2054051190 【整理番号】 平成15年12月18日 【提出日】 特許庁長官 殿 【あて先】 G11C 11/00 【国際特許分類】 【発明者】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器產業株式会社内 【住所又は居所】 小佐野 浩一 【氏名】 【発明者】 松下電器產業株式会社内 大阪府門真市大字門真1006番地 【住所又は居所】 村岡 俊作 【氏名】 【発明者】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 【住所又は居所】 高橋 健 【氏名】 【発明者】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 【住所又は居所】 下田代 雅文 【氏名】 【特許出願人】 【識別番号】 000005821 松下電器産業株式会社 【氏名又は名称】 【代理人】 100077931 【識別番号】 【弁理士】 前田 弘 【氏名又は名称】 【選任した代理人】 【識別番号】 100094134 【弁理士】 小山 廣毅 【氏名又は名称】 【選任した代理人】 100110939 【識別番号】 【弁理士】 竹内 宏 【氏名又は名称】 【選任した代理人】 100113262 【識別番号】 【弁理士】 竹内 祐二 【氏名又は名称】 【選任した代理人】 100115059 【識別番号】 【弁理士】 今江 克実 【氏名又は名称】 【選任した代理人】 100117710 【識別番号】 【弁理士】 原田 智雄 【氏名又は名称】 【手数料の表示】 014409 【予納台帳番号】 21,000円 【納付金額】 【提出物件の目録】 特許請求の範囲 1 【物件名】

明細書 1

【物件名】

ページ: 2/E

【物件名】 【物件名】

図面 1

要約書 1

【包括委任状番号】 0217869

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

与えられる電気的パルスの極性に応じてその抵抗値が増加/減少する材料(抵抗変化材料)を初期化する方法であって、

前記抵抗変化材料に接続された第1および第2の電極間に、第1の電極の電位のほうが 第2の電極の電位よりも高い第1の極性の電気的パルスを少なくとも1回加える、 ことを特徴とする初期化方法。

# 【請求項2】

## 請求項1において、

前記抵抗変化材料の抵抗値の変化率が所定の値よりも小さくなるまで前記第1および第2の電極間に前記第1の電気的パルスを繰り返し加える、 ことを特徴とする初期化方法。

## 【請求項3】

## 請求項2において、

前記抵抗変化材料の抵抗値の変化率が所定の値よりも小さくなるまで前記第1および第2の電極間に前記第1の電気的パルスを繰り返し加えた後、

前記抵抗変化材料に接続された第1および第2の電極間に、第1の電極の電位のほうが第2の電極の電位よりも低い第2の極性の電気的パルスを少なくとも1回加える、 ことを特徴とする初期化方法。

## 【請求項4】

## 請求項3において、

前記抵抗変化材料の抵抗値の変化率が所定の値よりも小さくなるまで前記第1および第2の電極間に前記第2の電気的パルスを繰り返し加える、

ことを特徴とする初期化方法。

## 【請求項5】

与えられる電気的パルスの極性に応じてその抵抗値が増加/減少する材料(抵抗変化材料)を用いた記憶素子であって、

第1および第2の電極が接続された抵抗変化材料と、

前記第1または第2の電極に一端が接続された固定抵抗とを備え、

前記第1および第2の電極間に記録のための電気的パルスが印加される、

ことを特徴とする記憶素子。

## 【請求項6】

# 請求項5において、

前記第1および第2の電極のうち前記固定抵抗の一端が接続されていない方と前記固定抵抗の他端との間に所定の電圧を加えた状態における前記第1および第2の電極間の電圧に基づいて記憶情報を読み出す、

ことを特徴とする記憶素子。

# 【請求項7】

## 請求項5において、

前記第1および第2の電極のうち前記固定抵抗の一端が接続されていない方と前記固定抵抗の他端との間に所定の電圧を加えた状態における前記固定抵抗の両端間の電圧に基づいて記憶情報を読み出す、

ことを特徴とする記憶素子。

## 【請求項8】

請求項5から7のいずれか1つにおいて、

前記抵抗変化材料は、

請求項1から請求項4のいずれか1つに記載の初期化方法によってあらかじめ初期化されている、

ことを特徴とする記憶素子。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】抵抗変化材料の初期化方法および抵抗変化材料を用いた記憶素子 【技術分野】

# [0001]

本発明は、与えられる電気的パルスの極性に応じてその抵抗値が変化する材料(抵抗変化材料)の初期化方法および抵抗変化材料を用いた記憶素子に関する。

## 【背景技術】

# [0002]

近年、電子機器におけるデジタル技術の進展に伴い、画像などのデータを保存するため、固体記憶素子に対し容量の増大およびデータの転送の高速化の要求がますます高まりつつある。こうした要求に対し、与えられる電気的パルスに応じてその抵抗値が変化する材料 (例えば、Pr1-xCaxMn03(PCMO)、LaSrMn03(LSMO)、GdBaCoxOy(GBCO)など)を用いて固体記憶素子を構成する技術が米国特許第6,473,332号公報に開示されている。これらの材料(以下、抵抗変化材料という。)は、電気的パルスの極性に応じてその抵抗値を増大もしくは減少させ、その結果変化した抵抗値の状態を異なる数値の記憶に用いることにより、不揮発性の記憶素子として用いるものである。

【特許文献1】米国特許第6,473,322号公報

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## [0003]

上述のように抵抗変化材料は、与えられる電気的パルスの極性に応じて抵抗値が増大もしくは減少するという特性を有する。しかしながらこれらの材料に対しある特定の極性の電気的パルスを加えた時に抵抗値が特定の値だけ再現性よく増大もしくは減少するかは抵抗変化材料を形成した段階では不定である。このため、電気的パルスを加えても所望の抵抗状態に変化させることができず記憶素子として動作させることは困難である。

## [0004]

また、抵抗変化材料を用いた記憶素子の具体的構成を提供することが必要である。

# 【課題を解決するための手段】

## [0005]

本発明による初期化方法は、与えられる電気的パルスの極性に応じてその抵抗値が増加 /減少する材料(抵抗変化材料)を初期化する方法であって、前記抵抗変化材料に接続された第1および第2の電極間に、第1の電極の電位のほうが第2の電極の電位よりも高い第1の極性の電気的パルスを少なくとも1回加えることを特徴とする。

# [0006]

上記初期化方法において、前記抵抗変化材料の抵抗値の変化率が所定の値よりも小さくなるまで前記第1および第2の電極間に前記第1の電気的パルスを繰り返し加えることが好ましい。

# [0007]

また、前記抵抗変化材料の抵抗値の変化率が所定の値よりも小さくなるまで前記第1および第2の電極間に前記第1の電気的パルスを繰り返し加えた後、前記抵抗変化材料に接続された第1および第2の電極間に、第1の電極の電位のほうが第2の電極の電位よりも低い第2の極性の電気的パルスを少なくとも1回加えることが好ましい。

#### [0008]

また、前記抵抗変化材料の抵抗値の変化率が所定の値よりも小さくなるまで前記第1および第2の電極間に前記第2の電気的パルスを繰り返し加えることが好ましい。

## [0009]

本発明による記憶素子は、与えられる電気的パルスの極性に応じてその抵抗値が増加/減少する材料(抵抗変化材料)を用いた記憶素子であって、第1および第2の電極が接続された抵抗変化材料と、前記第1または第2の電極に一端が接続された固定抵抗とを備え、前記第1および第2の電極間に記録のための電気的パルスが印加されることを特徴とす

る。

# [0010]

上記記憶素子において、前記第1および第2の電極のうち前記固定抵抗の一端が接続されていない方と前記固定抵抗の他端との間に所定の電圧を加えた状態における前記第1および第2の電極間の電圧に基づいて記憶情報を読み出すことが好ましい。

## [0011]

上記記憶素子において、前記第1および第2の電極のうち前記固定抵抗の一端が接続されていない方と前記固定抵抗の他端との間に所定の電圧を加えた状態における前記固定抵抗の両端間の電圧に基づいて記憶情報を読み出すことが好ましい。

## [0012]

上記記憶素子において、抵抗変化材料は、上述の初期化方法によってあらかじめ初期化 されていることが好ましい。

## 【発明の効果】

# [0013]

電気的パルスにより抵抗値が変化する材料に対して、所定の極性を有する初期化のための電気パルスを少なくとも1回以上加えることにより、初期化後の抵抗変化材料に初期化の電気パルスと同じ極性のパルスを加えると抵抗を減少させ、初期化の電気パルスと反対の極性のパルスを加えると抵抗を増加させることが可能となる。この初期化を行うことにより、初期化のための電気パルスの極性と同極性もしくは反対の極性を選択して、記録のための電気パルスを加えることにより抵抗変化材料の抵抗値を所望の値に変化させることを可能とする。

## [0014]

抵抗変化材料を用いて素子を構成する際、該素子の該抵抗変化材料からなる抵抗部分と直列に抵抗値の変化しない固定抵抗部分が組み入れられ、記録のための電気パルスが該抵抗変化材料の両端に印加される構成であり、かつ記憶状態を読み出すための電極が該可変抵抗の両端に設けられた構成とすることにより、記憶素子として機能させることが可能となる。

# [0015]

また、別の構成として、素子の該抵抗変化材料からなる抵抗部分と直列に抵抗値の変化しない固定抵抗部分が組み入れられ、記録のための電気パルスが該抵抗変化材料の両端に印加される構成であり、かつ記憶状態を読み出すための電極が固定抵抗の両端に設けられた構成とすることにより、記憶素子として機能させることが可能となる。

# 【発明を実施するための最良の形態】

## [0016]

以下、本発明の実施形態を図面を参照して詳しく説明する。なお、図面において同一または相当する部分には同一の参照符号を付してその説明は繰り返さない。

## [0017]

## (第1の実施形態)

# <抵抗変化材料の構成>

本発明に用いる抵抗変化材料は、ペロブスカイト構造の酸化物 C M R 材料、高温超伝導材料であり、具体的には例えば、Pr1-xCaxMnO3 (PCMO)、LaSrMnO3、GdBaCoxOy等である。図1に抵抗変化材料および電極を示す。基板 4 上にスパッタリングにより膜厚約0.8  $\mu$  mの抵抗変化材料 2 (ここではPr0.7Ca0.3MnO3)を、抵抗変化材料 2 の上部電極 1 および下部電極 3 として $0.4\mu$  mの膜厚のPtを製膜した。

## [0018]

# <抵抗変化材料の初期化方法1>

図1に示した電極1,3間に、図2に示すような上部電極1側が+となる(電極1の電位の方が電極3の電位よりも高い)電気パルスP11を最初に加える。パルスP110電 圧は10V、パルス幅は $1\mu$ sである。図3に示すように、電気パルスP11が印加された後の抵抗変化材料2の抵抗値は初期値 $R_{ini}$ からR11に減少する。なお、図3におい

て記号「+」は、電極1側が+となる(電極1の電位の方が電極3の電位よりも高い)電気パルスが与えられたことを示し、記号「-」は、電極1側が-となる(電極1の電位の方が電極3の電位よりも低い)電気パルスが与えられたことを示している。

## [0019]

さらに、同じ極性の電気パルス P 1 2 (図 2 参照)を加えると抵抗変化材料 2 の抵抗値は R 1 1 から R 1 2 へとさらに減少する(図 3 参照)。

# [0020]

パルスP11, P12と同じ極性の電気パルスを複数回加えると抵抗変化材料2の抵抗値はさらに減少するが、ある回数を超えると抵抗値の減少が飽和し(抵抗値の変化率が所定の値よりも小さくなる)、実質的に最小値Rmin以下には減少しない(図3参照)。

# [0021]

次に、図1に示した電極1, 3間に、図2に示すような上部電極1側が一となる(電極1の電位の方が電極3の電位よりも低い)電気パルスP21を加えると抵抗変化材料2の抵抗値は $R_{min}$ からR21へと増加する。

## [0022]

さらに、上部電極 1 側がーとなる電気パルスを加えると抵抗変化材料 2 の抵抗値はさらに増加し続けるが、ある回数を超えると抵抗の増大が飽和し(抵抗値の変化率が所定の値よりも小さくなる)、実質的に最大値  $R_{max}$  以上には増大しない。

## [0023]

その後は、抵抗変化材料 2 の抵抗値を $R_{max}$  と $R_{min}$  との間で、上部電極 1 側が + となる電気パルスにより減少させ、上部電極 1 側が - となる電気パルスにより増大させることが可能である。

## [0024]

# <抵抗変化材料の初期化方法2>

図1に示したものと同様に作成した別のサンプルに対し、図4に示すような上部電極1側が一となる電気パルスP31を最初に加える。パルスP31の電圧は-10V、パルス幅は $1\mu$  s とした。図5に示すように、電気パルスP31が印加された後の抵抗変化材料2の抵抗値は初期値 $R_{ini}$ からR31に減少する。

## [0025]

さらに、同じ極性の電気パルスP32(図4参照)を加えると抵抗変化材料2の抵抗値はR31からR32へとさらに減少する(図5参照)。

## [0026]

パルスP31, P32と同じ極性の電気パルスを複数回加えると抵抗変化材料2の抵抗値はさらに抵抗は減少するが、ある回数を超えると抵抗の減少が飽和し、実質的に最小値Rmin以下には減少しない(図5参照)。

## [0027]

次に電極 1 、 3 間に、図 4 に示すような上部電極 1 側が + となる電気パルス P 4 1 を加えると抵抗変化材料 2 の抵抗値は  $R_{min}$  から R 4 1 へと増加する。

# [0028]

さらに、上部電極1側が+となる電気パルスを加えると抵抗変化材料2の抵抗値はさらに増加し続けるが、ある回数を超えると抵抗の増大が飽和し、実質的に最大値Rmax以上には増大しない。

# [0029]

その後は、抵抗変化材料 2 の抵抗値を  $R_{max}$  と  $R_{min}$  の間で、上部電極 1 側が一となる電気パルスにより減少させ、上部電極 1 側が+となる電気パルスにより増大させることが可能である。

## [0030]

## <効果>

本実施形態において用いた抵抗変化材料2では、図3および図5に示したように、初期 状態(製膜後に電極1,3間に電気パルスが未だ与えられていない状態であり抵抗値がR iniである状態)において電極 1,3間に最初の電気パルスが与えられるとその電気パルスの極性にかかわらず抵抗値が減少する。そして、最初に与えられた電気パルスと同じ極性の電気パルスを電極 1,3間に加えると抵抗変化材料 2 の抵抗値は減少し、逆の極性の電気パルスを加えると抵抗変化材料 2 の抵抗値は増大する。したがって、抵抗変化材料 2 に最初に加える電気パルスの極性によって、その後に加える電気パルスの極性と抵抗値の増減の関係が決定される。すなわち、後から加える電気パルスの極性と抵抗値の増減の関係が決定される。すなわち、後から加える電気パルスの極性が最初に加える電気パルスの極性と同極性の場合に抵抗変化材料 2 の抵抗値は減少し、後から加える電気パルスが逆の極性を有する場合に抵抗値が増大する。抵抗変化材料の抵抗値が保持されることを用いて記憶素子を構成するためには、所定の極性を有する電気パルスにより抵抗変化材料の抵抗値が増大もしくは減少することが一義的に決まる必要がある。そのためには、構成要素の抵抗変化材料に対し、本実施形態で説明したように、特定の極性を有する初期化のための電気パルスを加えることにより、記録のために抵抗値を増大もしくは減少させるための電気パルスの極性を一義的に決めることが可能となる。

## [0031]

## (第2の実施形態)

第1の実施形態において説明したような抵抗変化材料を用いた記憶素子の具体的な構成の例を図6に示す。図6に示す記憶素子は、抵抗変化のない固定抵抗R0と抵抗変化材料からなる抵抗R1(図1参照)とを直列に接続した構造である。なお、図6に示した端子6は図1の電極1に接続され、端子7は図1の電極3に接続されている。

## [0032]

この記憶素子の抵抗R1を、第1の実施形態において説明した初期化方法2を用いて初期化する。これにより抵抗R1は、端子6と端子7との間に、端子6が端子7に対して+となる電気パルスが与えられると抵抗値が増大し、端子6が端子7に対して-となる電気パルスが与えられると抵抗値が減少するようになる。

## [0033]

次に、この記憶素子の端子 6 と端子 7 との間に、図 7 に示したような記録のための電気パルスを加える。図 7 において、パルス a , b , c は端子 6 が端子 7 に対して + となる電気パルスであり、その振幅は 5 V 、幅は 2 0 n s である。リセットパルス r は端子 6 が端子 7 に対して - となる電気パルスでありその振幅は - 1 0 V 、幅は 5 0 n s である。図 7 に示した電気パルスを  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow r$  の順に端子 6 , 7 間に与えると、抵抗R 1 の抵抗値は、図 8 に示すように、r 1  $0 \rightarrow r$  1  $1 \rightarrow r$  1  $2 \rightarrow r$  1  $3 \rightarrow r$  1 0 と変化する。各抵抗値を有する抵抗状態は、新たな記録パルスが加えられない限り、保持されるので不揮発の記憶素子として動作する。

#### [0034]

記憶された状態を読み出す場合は、端子 7 を接地し、端子 5 に電圧Eccを加え、次式で与えられる端子 6 の電圧 V 1 を読み出す。

 $V 1 = E c c \times R 1 / (R 0 + R 1)$ 

### [0035]

端子6の出力電圧V1を図9に示す。この場合は、4個の異なる出力値v10、v11、v12、v13を2進法の値としてそれぞれ00、01、10、11に対応させることが可能である。読み出しの際、記憶状態を保持する必要があるためEccは1.5Vとした。

## [0036]

なお、本実施形態では記憶素子を2ビットとして動作させる例を示したが、1ビットも しくは3ビット以上の素子として動作させることも可能である。

## [0037]

#### (第3の実施形態)

第1の実施形態において説明したような抵抗変化材料を用いた記憶素子の具体的な構成のさらに別の例を図10に示す。図10に示す記憶素子は、抵抗変化のない固定抵抗R0と抵抗変化材料からなる抵抗R2(図1参照)とを直列に接続した構造である。なお、図

10に示した端子8は図1の電極1に接続され、端子9は図1の電極3に接続されている

## [0038]

この記憶素子の抵抗R2を、第1の実施形態において説明した初期化方法1を用いて初 期化する。これにより抵抗R2は、端子8と端子9との間に、端子8が端子9に対してー となる電気パルスが与えられると抵抗値が増大し、端子8が端子9に対して+となる電気 パルスが与えられると抵抗値が減少するようになる。

## [0039]

次に、この記憶素子の端子8と端子9との間に、図7に示したような記録のための電気 パルスを加える。ここでは図7において、パルスa,b,cは端子8が端子9に対して+ となる電気パルスであり、その振幅は5V、幅は20nsである。リセットパルスrは端 子8が端子9に対して一となる電気パルスでありその振幅は-10V、幅は50nsであ る。図 7 に示した電気パルスを  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow r$  の順に端子 8 , 9 間に与えると、抵抗 R 2 の抵抗値は、図11に示すように、r20→r21→r22→r23→r20と変化する 。各抵抗値を有する抵抗状態は、新たな記録パルスが加えられない限り、保持されるので 不揮発の記憶素子として動作する。

## [0040]

記憶された状態を読み出す場合は、端子10を接地し、端子8に電圧Eccを加え、次 式で与えられる端子9の電圧V2を読み出す。

 $V 2 = E c c \times R 0 / (R 0 + R 2)$ 

## [0041]

端子9の出力電圧V2を図12に示す。この場合は、4個の異なる出力値v20、v2 1、v22、v23を2進法の値としてそれぞれ00、01、10、11に対応させるこ とが可能である。読み出しの際、記憶状態を保持するため必要があるためEccは1.5 Vとした。

## [0042]

なお、本実施形態では記憶素子を2ビットとして動作させる例を示したが、1ビットも しくは3ビット以上の素子として動作させることも可能である。

# 【図面の簡単な説明】

# [0043]

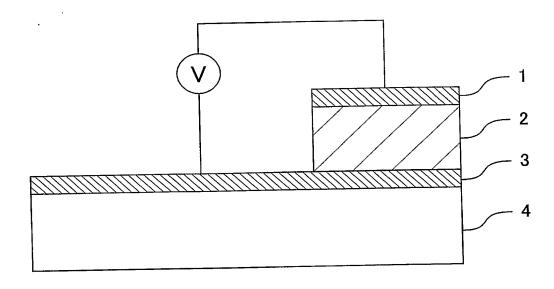
- 【図1】抵抗変化材料と電極の構成を示す図である。
- 【図2】初期化の電気パルスの例を示す図である。
- 【図3】電気パルスによる抵抗変化例を示す図である。
- 【図4】初期化の電気パルスの例を示す図である。
- 【図5】電気パルスによる抵抗変化例を示す図である。
- 【図6】抵抗変化材料を用いた記憶素子の構成例を示す図である。
- 【図7】記録のための電気パルスの例を示す図である。
- 【図8】記憶素子の抵抗変化部分の抵抗値の変化を示す図である。
- 【図9】記憶素子の読み出し出力の変化を示す図である。
- 【図10】抵抗変化材料を用いた記憶素子の構成例を示す図である。
- 【図11】記憶素子の抵抗変化部分の抵抗値の変化を示す図である。
- 【図12】記憶素子の読み出し出力の変化を示す図である。

## 【符号の説明】

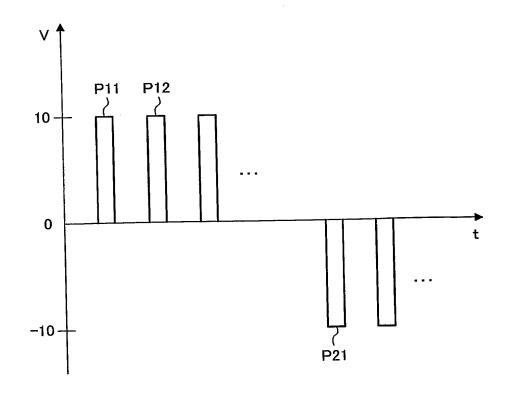
## [0044]

- 1:上部電極
- 2:抵抗変化材料
- 3:下部電極
- 4:基板
- 5、6、7、8、9、10:記憶素子の端子

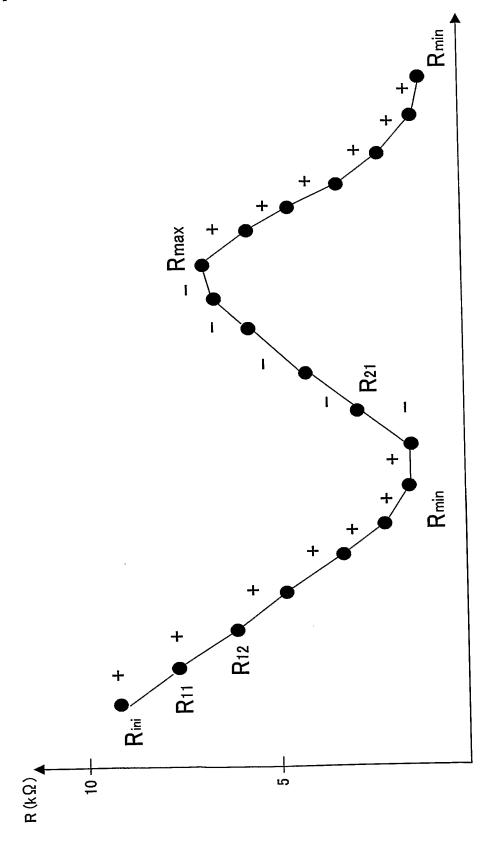
【書類名】図面 【図1】



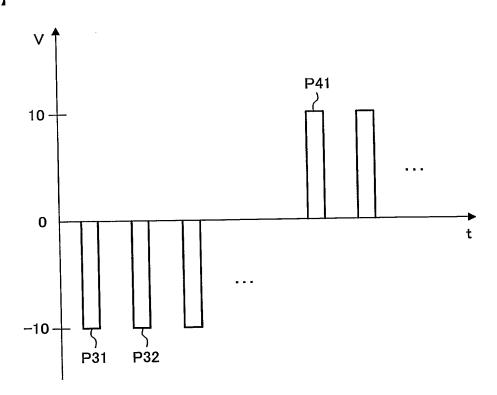
【図2】



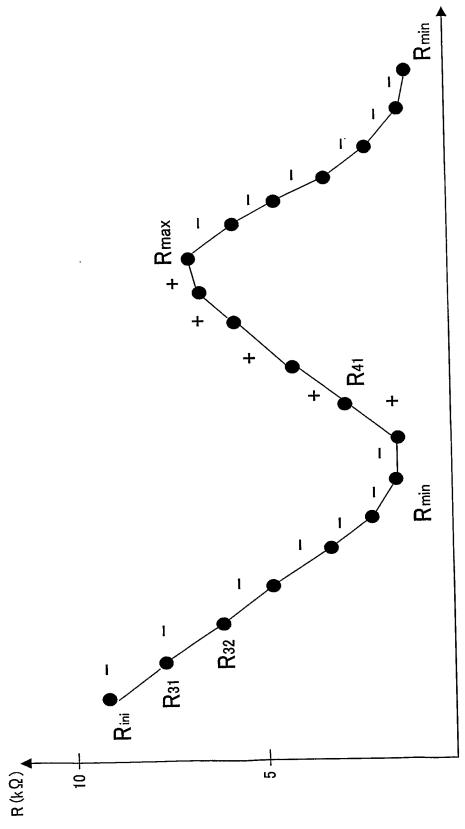
【図3】



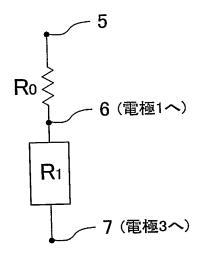
【図4】



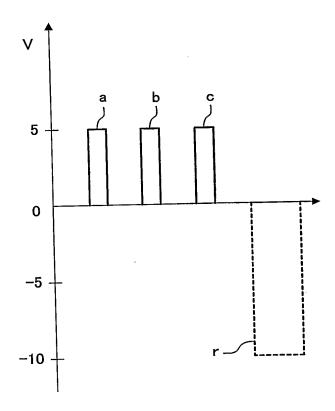
【図5】



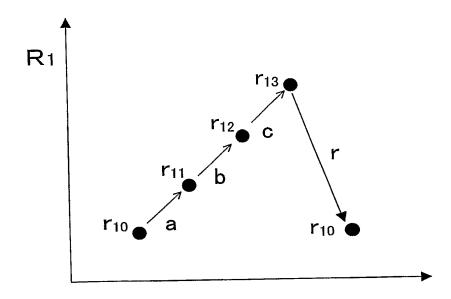




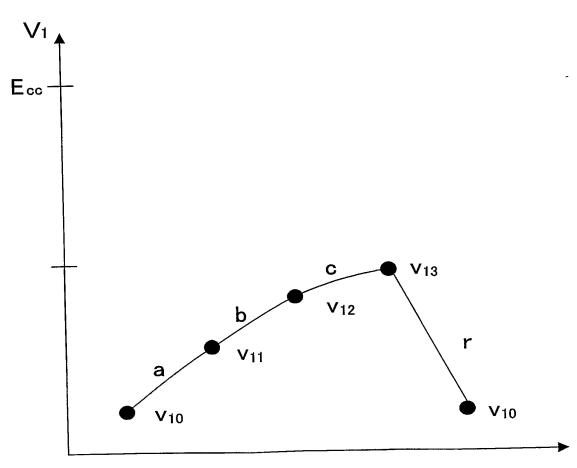
【図7】



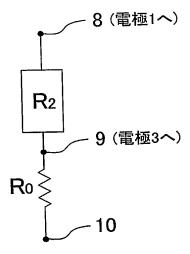
【図8】



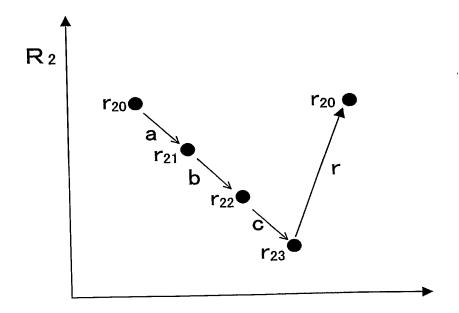




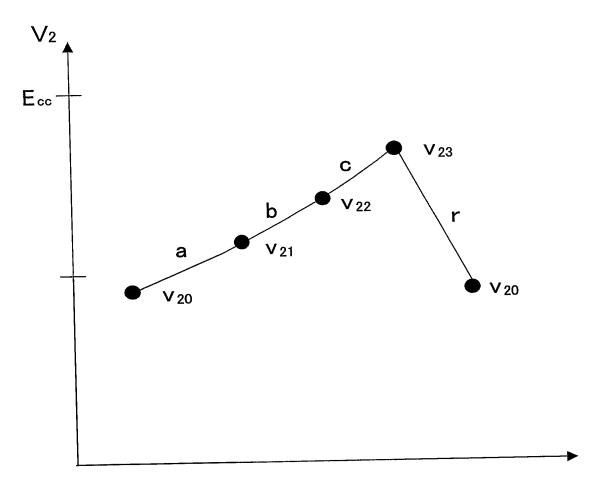
【図10】



【図11】







# 【書類名】要約書

【要約】

電気的パルスにより抵抗値が変化する材料(抵抗変化材料)に対しある特定の 【課題】 極性の電気的パルスを加えた時に抵抗値が特定の値だけ再現性よく増大もしくは減少する かは抵抗変化材料を形成した段階では不定であり、電気的パルスを加えても所望の抵抗状 態に変化させることが困難である。

# 【解決手段】

電気的パルスにより抵抗値が変化する材料に対して、所定の極性を有する初期化のため の電気パルスを少なくとも1回以上加えることにより、初期化後の抵抗変化材料に初期化 の電気パルスと同じ極性のパルスを加えると抵抗を減少させ、初期化の電気パルスと反対 の極性のパルスを加えると抵抗を増加させることが可能となる。この初期化を行うことに より、初期化のための電気パルスの極性と同極性もしくは反対の極性を選択して、記録の ための電気パルスを加えることにより抵抗変化材料の抵抗値を所望の値に変化させること を可能とする。

【選択図】 図6

特願2003-421374

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所

氏 名

1990年 8月28日

新規登録

大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社